

經濟部智慧財產局專利申請案 核駁理由先行通知書

機關地址：台北市辛亥路2段185
號3樓

聯絡人：林春佳
聯絡電話：(02)23767338
傳 真：(02)23779875

104 雙掛號
臺北市中山區南京東路2段125號7樓

受文者：昭和電工股份有限公司（代
理人：林志剛 先生）

發文日期：中華民國94年9月12日

發文文號：(94)智專二(六)01088字第

09420836990號



速 別：

密等及解密條件或保密期限：

附 件：如文

主旨：第093121387號專利申請案經審查後發現尚有如說明三所述
不明確之處， 台端（貴公司）若有具體反證資料或說明
，請於文到次日起60日內提出申復說明及有關反證資料1式
2份。若屆期未依通知內容辦理者，專利專責機關得依現有
資料續行審查，請 查照。

說明：

- 一、本案如有補充、修正，應依專利法第48條、第49條、專利
法施行細則第28條之規定辦理。
- 二、若希望來局當面示範或說明，請於申復說明書內註明「申
請面詢」，並繳交規費新台幣1千元正，本局認為有必要時
，另安排地點、時間舉辦「面詢」。
- 三、本案經審查認為：
 - (一) 本案依申請人於93-7-16所提申請資料審查。
 - (二) 本案申請專利範圍共12項，其中第1、4、7、10、11
、12項為獨立項，其餘為附屬項。
 - (三) 請求項第4及11項之標的分別同於第1及第10項，其利



用S摻雜或Zn摻雜及降低錯位密度等特徵已見於習知JP1208396，需比較及說明本案之進步性。另外本案所謂轉位密度是否即dislocation density？請補充說明。

(四) 同理，請求項第7及12項中在GaAs中摻雜Si及Zn亦見於習知JP1208396需做比較說明。

四、如有補充、修正說明書或圖式、圖說或圖面者，應具備補充、修正申請書一式2份，並檢送補充、修正部分劃線之說明書、圖說修正頁一式2份及補充、修正後無劃線之說明書或圖式替換頁一式3份或全份圖說一式3份；如補充、修正後致原說明書或圖式頁數不連續者，應檢附補充、修正後之全份說明書或圖式一式3份或僅補充、修正圖面者，應檢附補充修正後全份圖面一式3份至局。

經濟部智慧財產局

PRODUCTION OF COMPOUND SEMICONDUCTOR SINGLE CRYSTAL

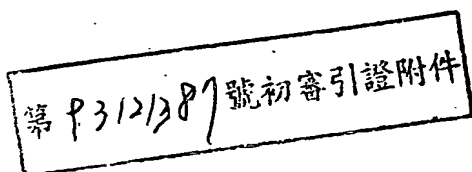
Patent number: JP1208396
Publication date: 1989-08-22
Inventor: KOHIRO KENJI; ODA OSAMU
Applicant: NIPPON MINING CO
Classification:
- **International:** C30B27/02; C30B29/40; H01L21/208
- **European:**
Application number: JP19880034665 19880216
Priority number(s): JP19880034665 19880216

Report a data error here

Abstract of JP1208396

PURPOSE:To reduce slip line and shorten the length, by cooling grown crystal at a specific rate in producing the title single crystal by liquid sealing Czochralski process. **CONSTITUTION:**In producing a semiconductor single crystal according to Czochralski process by introducing impurity element such as Si, Zn or S into a raw material of compound semiconductor of groups III-V such as Ga-As or InP in order to reduce dislocation density, the bottom of grown crystal material is separated from a liquid sealing agent and then immediately heating by heater is stopped and large quantities of inert gas is introduced into a furnace and inside of the furnace is cooled in pressure higher than pressure in furnace present when crystal is grown and at cooling rate of growth crystal set to ≥ 20 deg.C/min. When the single crystal is produced according to the above-mentioned method, dislocation is hardly carried even if the dislocation in crystal occurs and slip line is reduced and length thereof is remarkably shortened.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-208396

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)8月22日

C 30 B 27/02
29/40
H 01 L 21/208

8518-4G

8518-4G

7630-5F 審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑮ 発明の名称 化合物半導体単結晶の製造方法

⑯ 特 願 昭63-34665

⑰ 出 願 昭63(1988)2月16日

⑱ 発 明 者 小 廣 健 司 埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号 日本鉱業株式会社
電子材料・部品研究所内

⑲ 発 明 者 小 田 修 埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号 日本鉱業株式会社
電子材料・部品研究所内

⑳ 出 願 人 日本鉱業株式会社 東京都港区虎ノ門2丁目10番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 大日方 富雄 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

化合物半導体単結晶の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) III-V族化合物半導体の原料に低EPD化のための不純物元素をドーピングし、液体封止チョクラルスキー法によって化合物半導体単結晶を製造するにあたり、結晶育成後の成長結晶体の冷却速度を20℃/min以上にしたことを特徴とする化合物半導体単結晶の製造方法。

(2) 結晶育成後の成長結晶体の冷却時における炉内圧力を結晶育成時の炉内圧力よりも高くしたことを特徴とする請求項1記載の化合物半導体単結晶の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、液体封止チョクラルスキー法(以下、「LEC法」という)による化合物半導体単結晶の製造方法に係り、特に低EPD化のための不純物をドーピングした化合物半導体単結晶の製造方

法に関する。

[従来の技術]

一般に、GaAs, InP, GaP, InAs等のIII-V族化合物半導体単結晶の製造方法としては、LEC法が工業的に利用されている。このLEC法は、原料をるつぼ内に入れるとともに、この原料をB₂O₃等の液体封止剤で封止し、これをN₂ガスや不活性ガス等の高圧ガス雰囲気とした高圧容器(炉)内で加圧し、AsやPの飛散を防止しながら、原料を抵抗加熱または高周波加熱で加熱して融解し、融液(溶融原料)に種結晶を浸漬し、るつぼと種結晶を相対的に回転させながら、種結晶を引き上げることにより、結晶を製造するものである。

ところが、上記LEC法では、融液表面から上にいくに従って温度が急激に変化し、炉内の縦方向の温度勾配が大きいために、成長結晶内に熱応力が発生して転位を生じ、通常転位密度は10⁴~10⁶cm⁻²になっているのが現状である。そこで、このような高転位密度を低減させる(低EP

特開平1-208396(2)

D化) ために、例えばGaAs単結晶にはSi、In等、InP単結晶にはZn、S、Ge、As、Sb等の不純物を $10^{18}/\text{cm}^3$ 以上の濃度となるようにドーピングを行なうことで、転位密度を $10^{10}/\text{cm}^2$ 以下とすることができる技術が知られている。これら不純物は、適量添加することにより、結晶内でかなり広い範囲にわたって無転位の領域を形成することができるものである。

一方、従来、結晶育成後の成長結晶体の冷却は、極めて緩やかな温度勾配下で、炉内圧力を結晶育成時よりも低圧または真空にして行なっている。これは、結晶の転位密度の低減、電気的特性の均一化およびクラックの防止等を目的としたものである。

[発明が解決しようとする課題]

しかしながら、上記のような従来のLEC法による化合物半導体単結晶の製造方法では、不純物のドーピングにより大部分を無転位化できるものの、結晶の水平断面において転位ピットが周辺部から中心部に向かって直線状に並んだ転位の滑り

線、いわゆるスリップラインが多数発生してしまう。すなわち、第3図に示すように、ウェハ1(直径2インチ)には、その周辺部から中心部に向かって直線状の複数のスリップライン2が発生する。ここに、スリップラインの長さとは、同一ウェハ1内でウェハ端部からの長さが最も長いスリップライン2aの長さをいうものとする。

結晶を無転位化する目的は、結晶を基板として作成する発光ダイオード、レーザーダイオード、受光素子等において転位がその特性を劣化させるのを防止するためであるが、上記スリップラインが存在すると、その部分で電子デバイスを製造しても品質の悪いものしか得られず、結局歩留りが低下してしまう。したがって、結晶インゴットから切出したウェハ内においては、スリップラインはできるだけ少なく、またスリップラインの長さは短いことが望ましい。

本発明は、上記のような問題点に鑑みてなされたもので、スリップラインが少なく、またスリップラインの長さが短くなる化合物半導体単結晶の

製造方法を提供することを目的とする。

[課題を解決するための手段]

上記課題を解決するために、本発明は、III-V族化合物半導体の原料に低EPD化のための不純物元素をドーピングし、液体封止チョクラルスキー法によって化合物半導体単結晶を製造するにあたり、結晶育成後の成長結晶体の冷却速度を $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 以上にしたものである。

すなわち、発明者は、鋭意研究の結果、結晶表面等において熱応力が著しく大きい部分で発生した転位が結晶内を伝搬していくことが、スリップライン発生の原因であることを見出し、転位が伝搬してスリップラインを発生する以前に結晶の温度を下げることにより、スリップラインを低減できるのではないかと考えた。

そこで、結晶育成後の成長結晶体の冷却速度とスリップラインの長さとの関係を検討したところ、第1図に示すように、成長結晶体の冷却速度が $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 以上であれば、スリップラインの長さは短くなるという結果を得た。ここに、成長結晶

体の冷却速度は、成長結晶体における最高温度部分での冷却速度をいう。

本発明において、成長結晶体の冷却速度を $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 以上とするには、成長結晶体の底部を液体封止剤から切離した後、直ちにヒーターによる加熱を停止するとともに、炉内に不活性ガスをできるだけ多量に導入し、結晶育成時の炉内圧力よりも高くし炉内の冷却を行なう。また、成長結晶体はできるだけ速く炉内最上部まで引上げ、るっぽばは炉内最下部まで下降させることが好ましい。

[作用]

上記構成の化合物半導体単結晶の製造方法においては、結晶育成後の成長結晶体の冷却は $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 以上で行なわれるので、たとえ結晶表面等に転位が発生してもその転位は伝搬されにくく、スリップラインが少なく、その長さも著しく短くなる。

[実施例]

第2図は、本発明の実施例において使用する単結晶引上げ炉(結晶引上げ過程)を示すもので、

特開平1-208396(3)

密閉型の高圧容器（炉）3内には、略円筒状のヒータ4が配設されており、このヒータ4の中央には、口径95mm、深さ100mmの石英ガラス製のるつぼ5が配置されている。そして、このるつぼ5中には、原料の融液6が入れられており、融液6の上面は B_2O_3 からなる液体封止剤7で覆われている。また、るつぼ5は、その下端に固着された支持軸8により回転かつ上下動可能に支持されている。9は支持軸8の下端に設けられた支持軸の回転・上下駆動機構である。また、10はヒータ4の外周を囲繞するように配置された断熱部材である。

一方、るつぼ5の上方からは、高圧容器3内に結晶引上げ軸11が回転かつ上下動可能に垂下されており、この結晶引上げ軸11によって種結晶を保持し、るつぼ5中の融液6の表面に接触させることができるようになっている。12は結晶引上げ軸11の上端に設けられた引上げ軸の回転・上下駆動機構である。また、13は結晶引上げ軸12によって引き上げられている成長結晶体である。

1060℃となるように調整した後、種結晶を融液6に接触させ、るつぼ5を1分間に30回の速度で反時計方向に回転させるとともに、種結晶を1分間に10回の速度で時計方向に回転させ、結晶引上げ速度を10mm/hrとして引上げを開始した。8時間の引上げ操作で、直径約50mm、長さ約90mmの円柱状の成長結晶体（結晶インゴット）13を形成した。その後、結晶引上げ速度を200mm/hrとして、成長結晶体13の底部を融液6および液体封止剤7から切離した。切離しを確認した後、直ちにヒータ4による加熱を停止し、高圧容器3内の圧力が100気圧になるまで、高圧容器3内に窒素ガスを導入した。また、成長結晶体13は高圧容器3内最上部まで上昇させ、るつぼ5は高圧容器3内最下部まで下降させた。このような操作により、結晶育成後の成長結晶体13の最高温度部分における冷却速度は35℃/minになった。

上記のようにして得られたSドーピングInP結晶を結晶長に沿って切断し、キャリア濃度、転位密

る。

さらに、高圧容器3の側壁上部には、高圧の窒素ガスを導入するためのガス導入管14が接続され、側壁下部には、その窒素ガスを高圧容器3外部へ排出するガス排出管15が接続されている。これらガス導入管14およびガス排出管15を介して高圧容器3内を加圧、減圧して内部圧力を所定圧力とすることができるようになっている。

本実施例においては、上記構成の単結晶引上げ炉において、LEC法によってSドーピングInP単結晶を育成した。

すなわち、原料として水平ブリッジマン法で合成したInP多結晶1000g、 IN_3S_3 300mgおよび液体封止剤として B_2O_3 300gをるつぼ5に入れ、このるつぼ5をヒータ4の内側に設置した後、高圧容器3内の圧力が43気圧となるように窒素ガスを導入するとともに、るつぼ5を1100℃で加熱してInP多結晶を融解させた。

次に、融液6と液体封止剤7との界面の温度が

度およびスリップラインの長さを測定したところ、次表に示すような結果を得た。なお、本実施例と同一条件にして、成長結晶体の冷却速度を20℃/minとした場合（他の実施例）、15℃/minとした場合（従来例1）および8℃/minとした場合（従来例2）の各結晶についても同様の測定をし、その結果を同表中に併記した。

表

	実施例	他の実施例	従来例1	従来例2
冷却速度(℃/min)	35	20	15	8
キャリア濃度(cm^{-3})	3×10^{18} $\sim 7 \times 10^{18}$	3×10^{18} $\sim 7 \times 10^{18}$	3×10^{18} $\sim 7 \times 10^{18}$	3×10^{18} $\sim 7 \times 10^{18}$
転位密度(cm^{-1})	0~4000	0~4000	100~5000	100~5000
スリップラインの長さ(mm)	4~7	6~8	12~15	13~17

上記表から判るように、各実施例で得た結晶のスリップラインの長さは、従来例で得たスリップラインの長さよりも著しく短くなっている。

【発明の効果】

以上のように、本発明の化合物半導体単結晶の製造方法によれば、原料に低EPD化のための不純物をドーピングしてLEC法によって低転移密

特開平1-208396(4)

度の化合物半導体単結晶を製造するにあたり、結晶育成後の成長結晶体の冷却速度を20℃/min以上にしたので、転位の伝搬を防止でき、結晶内に発生するスリップラインを少なくできるとともに、スリップラインの長さを短くできる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は成長結晶体の冷却速度とスリップラインの長さとの関係を示すグラフ、

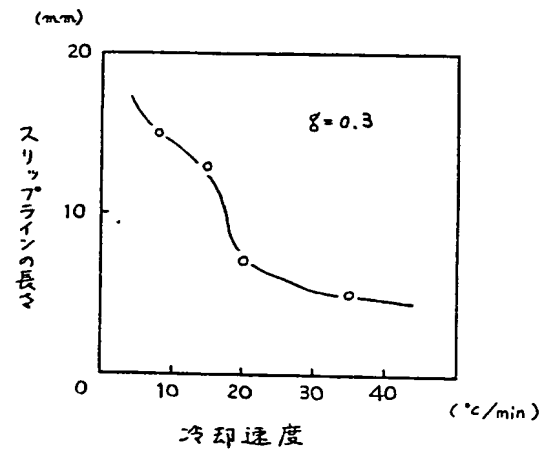
第2図は本発明の実施例において使用した単結晶引上げ炉の縦断面図、

第3図はウェハの表面を示す平面図である。

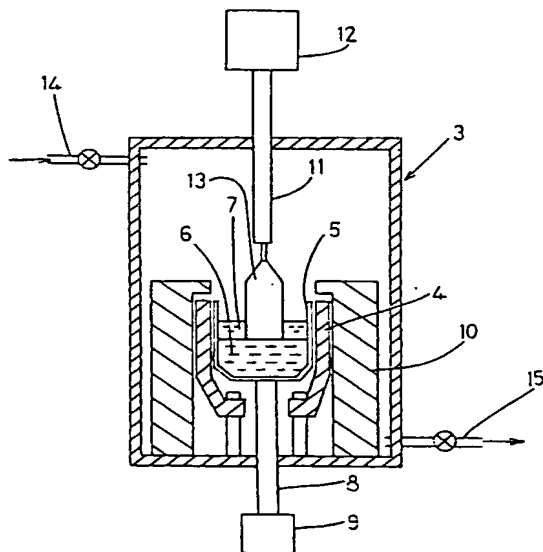
1・・・ウェハ、2・・・スリップライン、3・・・高圧容器（炉）、4・・・ヒーター、5・・・るつぼ、6・・・融液、7・・・液体封止剤、13・・・成長結晶体。

代理人 弁理士 大日方富雄
弁理士 荒船博司

第1図



第2図



第3図

